

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151069

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-338257

(71)Applicant : KANSAI COKE & CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.2000

(72)Inventor : TOMURA HIROHIKO
KUBOTA TETSUSHI
YASUMARU JUNICHI
ASADA SHINGO

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent negative-electrode material for lithium-ion secondary battery that has small irreversible capacity, and excellent initial efficiency, load characteristic, charge characteristic, and cycle characteristic by lowering reactivity with electrolytic liquid, while maintaining high charging/ discharging capacity of graphite particles, and moreover, to provide the lithium-ion secondary battery using the industrial method of manufacturing the excellent negative electrode material for the lithium-ion secondary battery and the negative electrode material for the secondary battery.

SOLUTION: Graphite particles (1) and particles (2) of a polyethylene or a polystyrene are mixed physically, and that are heat-treated at a temperature more than the heat decomposition temperature of the particles (2). Then, a compound particle, which the covering layer by the heat decomposition component of the particles (2) of the polyethylene or polystyrene is formed on the surface of the graphite particles (1), is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-151069
(P2002-151069A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | D 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000-338257(P2000-338257) | (71) 出願人 | 000156961 関西熱化学株式会社 兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地 |
| (22) 出願日 | 平成12年11月6日(2000.11.6) | (72) 発明者 | 戸村 裕彦 兵庫県西宮市小松北町1丁目2-16 407号 |
| | | (72) 発明者 | 久保田 哲史 兵庫県西宮市小松北町1丁目2-16 406号 |
| | | (72) 発明者 | 安丸 純一 兵庫県三田市つつじが丘南4-9-9 |
| | | (74) 代理人 | 100087882 弁理士 大石 征郎 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材料、その製造法、およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 黒鉛粒子の高い充放電容量を維持したまま、電解液との反応性を下げることにより、不可逆容量が小さく、かつ初期効率、負荷特性、充電特性およびサイクル特性にすぐれた高性能のリチウムイオン二次電池用負極材料を提供すること、またそのような高性能のリチウムイオン二次電池用負極材料を製造する工業的な方法を提供すること、およびその二次電池用負極材料を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)とを物理的に混合し、粒子(2)の熱分解温度以上の温度で熱処理して、黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項2】黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)とを物理的に混合し、粒子(2)の熱分解温度以上の温度で熱処理して、黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を得ることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造法。

【請求項3】黒鉛粒子(1)の表面にポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を負極材料として用いてなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能のリチウムイオン二次電池用負極材料とその製造法、およびその負極材料を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】〈二次電池の負極材料〉近年、電子機器の小型化および軽量化の要求に伴い、鉛蓄電池やニッカド電池に替わる高容量二次電池の開発が急務になっている。炭素材料を負極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、その高いエネルギー密度、安全性、すぐれたサイクル特性により注目され、実用化されている。特に黒鉛は、これをリチウム二次電池の負極材料として用いた場合、電位が平坦であるため大きなエネルギーを取り出すことができるという特長があり、携帯電話用をはじめとするリチウムイオン二次電池の目的に広く用いられている。

【0003】しかしながら、一般にリチウムイオン二次電池の負極材料にあつては、初回の充放電時に充電されたリチウムが完全には放電されず、不可逆容量が発現する。この不可逆容量は、負極材料表面での電解液の電気分解反応に起因すると考えられており、負極材料表面の反応性との相関が大きい。すなわち、負極材料表面の反応性が低いほど不可逆容量は小さい。電解液と負極材料表面との反応を抑制することは、不可逆容量のみならず、負荷特性、充電特性、サイクル特性など様々な電池特性の改善の一つの対策として有効である。

【0004】〈黒鉛粒子表面の被覆処理〉負極材料表面と電解液との反応を抑制するために、以下に引用するように、黒鉛の表面を電解液との反応性の低い低結晶性炭素で被覆するための様々な表面処理法が提案されている。

【0005】(イ) 特開平9-213328号公報に

は、黒鉛性炭素質物の表面に、その黒鉛性炭素質物100重量部に対する残炭量として0.1~12重量部の有機物の炭化物を付着してなる複合炭素質物からなる非水溶媒二次電池用電極材料が示されている。有機物の例は、重質油、天然高分子、熱硬化性樹脂などである。操作は、黒鉛性炭素質物と有機物とを溶媒でスラリー化し、ついで脱気と溶媒の揮発を行ってから、熱処理することにより行っている。

【0006】(ロ) 特開平10-12241号公報には、黒鉛粒子の核と、化学蒸着処理法によりその黒鉛粒子の表面を被覆した炭素層とよりなる黒鉛-炭素複合材であり、その黒鉛-炭素複合材の比表面積が1m²/g以下であり、かつ平衡吸着水分量が0.3重量%以下であるリチウムイオン二次電池用負極材料が示されている。化学蒸着処理の熱分解炭素源の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、インデン、クマロン、ビリジン、アントラセン、フェナントレン、ガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解ター油、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエンなどである。

【0007】(ハ) 特開平10-284080号公報には、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎して得られる非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物を、酸性またはアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたリチウムイオン二次電池が示されている。炭素化可能な有機物の例は、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、芳香族炭化水素、各種合成樹脂、天然高分子などである。

【0008】(ニ) 特開平11-54123号公報には、塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700~2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池が示されている。炭素前駆体の例は、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、各種合成樹脂、天然高分子などの有機物である。黒鉛粉末への炭素前駆体の被覆は、有機物を溶媒に溶解希釈して、黒鉛粒子核の表面に付着させることにより行っている。この公報には、従来技術の説明の個所において、特開平6-295725号公報、特開平7-134988号公報、特開平5-307959号公報についても引用されている。

【0009】(ホ) 本出願人らの出願にかかる特開平11-167920号公報には、炭素前駆体と黒鉛材とを混合後、不活性ガス雰囲気中にて1000~3000℃で熱処理すること、およびその熱処理後の混合物に占める炭素前駆体由来の熱処理物の比率が1~70重量%である非水系二次電池用負極材の製造法が示されている。炭素前駆体の例は、石油ピッチ、石炭ピッチ、芳香族有

機化合物、高分子化合物、コークスなどである。

【0010】(へ)特開2000-90925号公報には、人造黒鉛または天然黒鉛と揮発成分を含有する炭素材料との混合物の焼成体からなる負極用炭素材料が示されている。揮発成分を含有する炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズの炭化品および黒鉛化品、樹脂類の炭化品および黒鉛化品などの炭素材料粒子表面の一部または全部が重質油に由来する揮発成分により被覆されている炭素材料；メソカーボンマイクロビーズ、カーボンファイバー、メソフェーズピッチ、等方性ピッチ、樹脂類などがあげられるとしている。この公報には、従来技術の説明の個所において、「特開平4-368778号公報、特開平4-370662号公報、特開平5-94838号公報、特開平5-121066号公報、特開平9-213328号公報には、芯材となる黒鉛粒子表面を低結晶性炭素で被覆した炭素材料が提案されている」旨の記載がなされている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記(イ)～(へ)の従来技術は、黒鉛粒子表面に、乾式法や湿式法、あるいは、液相法、気相法または部分気相法などにより炭素被覆層を設けているが、これらのうち湿式法ないし液相法は、コート剤が黒鉛表面で偏析しやすく、さらにはコート剤をバインダーとして黒鉛粒子の凝集が起こりやすいという欠点があり、また、黒鉛表面全体をコートするためにコート剤の添加量を増やすと、負極材料としての容量が低下するという問題点を生じる。一方、乾式法ないし気相法または部分気相法は、量産に適しておらず、処理コストが高いこと、負極材料としての容量が低下することなどの問題を生じ、いずれにせよ解決すべき課題を有している。

【0012】本発明は、このような背景において、黒鉛粒子の高い充放電容量を維持したまま、電解液との反応性を下げることにより、不可逆容量が小さく、かつ初期効率、負荷特性、充電特性およびサイクル特性にすぐれた高性能のリチウムイオン二次電池用負極材料を提供すること、またそのような高性能のリチウムイオン二次電池用負極材料を製造する工業的な方法を提供すること、およびその二次電池用負極材料を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子からなることを特徴とするものである。

【0014】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造法は、黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)とを物理的に混合し、粒子(2)の熱分解温度以上の温度で熱処理して、黒鉛粒子(1)の表面

に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を得ることを特徴とするものである。

【0015】本発明のリチウムイオン二次電池は、黒鉛粒子(1)の表面にポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を負極材料として用いてなるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子からなる。

【0018】このような複合粒子は、黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)とを物理的に混合し、粒子(2)の熱分解温度以上の温度で熱処理することにより製造される。

【0019】黒鉛粒子(1)としては、天然黒鉛または人造黒鉛が用いられる。これらは、適当な方法で粉碎したものであってもよく、球形化などの改質を行ったものであってもよい。球形化改質の例は、本出願人の出願にかかる特開平11-263612号公報に開示がある。黒鉛粒子(1)の平均粒子径(D50)は、特に限定はないものの、通常は1~60 μ m程度、好ましくは10~50 μ m程度とするのが实际的である。

【0020】黒鉛粒子(1)の相手方の粒子としては、ポリエチレンまたは(および)ポリスチレンの粒子(2)が用いられる。これらのポリマーを用いかつ該ポリマーを粒子として用いることが、電解液との反応抑制効果、経済性などの点で、本発明の目的にとって最適であるからである。

【0021】ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の平均粒子径は、黒鉛粒子(1)との混合効率を高めるため、20nm以下、好ましくは10nm以下とすることが多い。粒子径の下限は0.1 μ m程度、殊に1 μ m程度までとすることが多い。

【0022】黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)との混合割合は、黒鉛粒子(1)100重量部に対し、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)を0.1~100重量部程度、好ましくは0.5~50重量部程度とするのが通常である。粒子(1)に対する粒子(2)の混合量が余りに少ないときは、粒子(1)表面への粒子(2)の熱分解成分による被覆層の形成量が不充分であるため、電解液との反応が充分には抑制されない。一方、黒鉛粒子(1)に対する粒子(2)の混合量が余りに多いときは、高容量/高エネルギー密度に寄与する黒鉛粒子(1)の割合が小さくなるため、電池容量の低下を来す。

【0023】黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)との物理的な混合物の熱処理は、粒子

(2) の熱分解温度以上の温度でなされる。このときの熱処理は、得られる複合粒子のリチウムイオン二次電池用負極材料としての要求特性に応じて、炭化温度領域または黒鉛化温度領域で行われる。炭化温度領域は、500～2000℃程度、好ましくは600～1300℃程度である。黒鉛化温度領域は、2000～3000℃程度、好ましくは2500～3000℃程度である。熱処理温度が余りに低いときには、粒子(2)の熱分解成分の粒子(1)上への被覆層の形成が不十分となり、一方熱処理温度が余りに高いときには、設備面および所要電力の点で不利となる。

【0024】上記の熱処理は、N₂、Ar、He、CO₂等の不活性ガス雰囲気中で行われる。このときには、粒子(2)の熱分解により生じた熱分解成分が滞留して、粒子(1)の表面を被覆しやすい密閉雰囲気中で行うことが好ましい。

【0025】上述の方法により、不可逆容量が小さく、かつ初期効率、負荷特性、充電特性およびサイクル特性にすぐれた目的の複合粒子を得ることができる。

【0026】本発明においては、このようにして得た複合粒子を、リチウムイオン二次電池用の負極材料として用いる。

【0027】リチウムイオン二次電池における正極材料としては、改質MnO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_{1-y}Co_yO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiFeO₂などが用いられる。電解液としては、エチレンカーボネートなどの有機溶媒や、該有機溶媒とジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃などの電解液溶質を溶解した溶液が用いられる。

【0028】〈作用〉本発明においては、黒鉛粒子(1)とポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)とを物理的に混合し、粒子(2)の熱分解温度以上の温度で熱処理して、黒鉛粒子(1)の表面に、ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子を得ている。

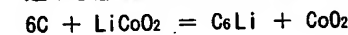
【0029】昇温の過程で生成したポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の分解成分は、気相で黒鉛粒子(1)の隅々にまで拡散し、黒鉛表面の活性な部分と反応、添着して、薄くて均一な被膜層を形成する。そしてこれをさらに所定の温度まで昇温して熱処理することにより、被膜層は炭化し、安定なカーボン層を形成する。

【0030】このようにして得られた複合粒子にあっては、黒鉛粒子(1)の活性なサイト(特にエッジ面)が被覆層で被覆されているので、電解液との反応が抑制される。また、粒子としての嵩密度が向上する上、安息角が小さくなり、これを負極材料として用いた際には、黒鉛としてのすぐれた特性は維持されたまま、電解液との反応性が低くなり、不可逆容量が小さく、かつ初期効率、

負荷特性、充電特性およびサイクル特性にすぐれた負極板を得ることができる。

【0031】ポリエチレンまたはポリスチレンの粒子(2)の代わりに、たとえばフェノール樹脂のように熱分解に際して炭化物を残すようなポリマー粒子を用いると、熱処理後に炭化物が残って黒鉛粒子が固着したり炭化物の塊ができたりするため、所期の目的を充分には果たすことができず、またエチレンやスチレン(モノマー)のようなガスや液体を用いたときには、黒鉛表面の活性な部分との反応、添着が不十分となり、やはり所期の目的を充分には果たすことができない。ポリマーとしてポリエチレンまたはポリスチレンを選択し、かつそれを粒子として用いたときに、リチウムイオン二次電池用の負極材料として最適の結果が得られるのである。

【0032】なお、リチウムイオン二次電池の充放電反応は下記の通りであり、リチウムイオンが正極と負極の間を行き来する。左辺から右辺への反応が充電反応、右辺から左辺への反応が放電反応である。



【0033】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」とあるのは重量部である。

【0034】〔複合粒子の製造〕下記のようにして、複合粒子を製造した。

【0035】実施例1

平均粒子径22μmの天然黒鉛粒子100部と、粒子径3mmのポリエチレン粒子10部とを、粒子同士で物理的に混合し、窒素雰囲気中、800℃で2時間熱処理を行った。この熱処理により、黒鉛粒子の表面に、ポリエチレン粒子の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子101.1部が得られた。

【0036】実施例2

実施例1で用いた平均粒子径22μmの天然黒鉛粒子100部と、粒子径3mmのポリスチレン粒子10部とを混合し、窒素雰囲気中、800℃で2時間熱処理を行った。この熱処理により、黒鉛粒子の表面に、ポリスチレン粒子の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子101.8部が得られた。

【0037】実施例3

実施例1で用いた平均粒子径22μmの天然黒鉛粒子100部と、粒子径3mmのポリスチレン粒子2部とを混合し、窒素雰囲気中、800℃で2時間熱処理を行った。この熱処理により、黒鉛粒子の表面に、ポリスチレン粒子の熱分解成分による被覆層が形成された複合粒子101.4部が得られた。

【0038】比較例1

実施例1で用いた平均粒子径22μmの天然黒鉛粒子を、熱処理することなく、そのまま用いた。

【0039】〔粒子径の測定、電極性能の評価〕

(黒鉛粒子の粒子径の測定) 株式会社島津製作所製の

「SALD-2000」レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行い、平均粒子径(D50)を求めた。

【0040】(電極性能評価)負極材料100重量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン3重量部と、溶媒としてのN-メチルピロリドンの適量とを混合し、液相で均一に攪拌した。得られたスラリーを銅箔上に塗布し、乾燥後、プレス機により加圧成形し、負極極板を作成してから、150℃で6時間真空乾燥を行った。リチウム箔をステンレス板に圧着したものをセパレータを介して対極とし、2極式セルを組み立てた。組み立ては、水分値20ppm以下に調整したドライボックス内で行い、電解液としては1M-LiPF₆/(EC+DEC(1:1))、すなわちエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの容積比で1:1の混合溶媒にLiPF₆を1Mの割合で溶解したものを用いた。

【0041】充電は、0.2mA/cm² (0.05C)の定電流値で*

*0Vになるまで充電した後、0Vの定電位で電流値が0.01mA/cm²となるまで行った。放電は、0.2mA/cm²の電流値で1Vになるまで行った。各サンプルの1回目の充電容量と放電容量とにより、

初期効率(%) = 100 × 放電容量 / 充電容量
を計算した。

【0042】負荷特性は、10時間で放電した放電容量に対する、30分で放電した放電容量の割合(%)である。

【0043】充電特性は、10時間で充電した定電流充電容量に対する、1時間で充電した定電流充電容量の割合(%)である。

【0044】[負極材料の性状とそれを用いた電池の電極性能] 実施例1～3および比較例1の負極材料の性状とそれを用いた電池の電極性能を表1に示す。

【0045】

【表1】

| | 性 状 | | 電 極 性 能 | | | |
|------|-------------|------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| | 粒子径 (μm) | 被覆量 (部) | 放電容量 (mAh/g) | 初期効率 (%) | 負荷特性 (%) | 充電特性 (%) |
| 比較例1 | 22 | - | 366 | 91.7 | 90 | 54 |
| 実施例1 | 22 | 1.1 | 366 | 92.5 | 92 | 67 |
| 実施例2 | 22 | 1.8 | 366 | 92.7 | 94 | 70 |
| 実施例3 | 22 | 0.4 | 366 | 93.0 | 92 | 68 |

【0046】表1から、実施例においては、オリジナルの黒鉛粒子の粒子径と放電容量を維持したまま、初期効率、負荷特性および充電特性が向上していることがわかる。すなわち、黒鉛材料の高い容量は維持されたまま、電解液と黒鉛表面の反応抑制により、不可逆容量が低減されている。

【0047】

【発明の効果】上記の複合粒子からなる本発明のリチウ

ムイオン二次電池用負極材料は、黒鉛粒子の高い充放電容量を維持したまま、電解液との反応性を下げることにより、不可逆容量が小さく、かつ初期効率、負荷特性、充電特性およびサイクル特性にすぐれた高性能のものである。

【0048】またこの負極材料は、黒鉛粒子と特定のポリマー粒子との物理的混合物を熱処理するだけで容易に製造することができるので、工業的な生産性、コストの点でも有利である。

フロントページの続き

(72)発明者 朝田 真吾

兵庫県三田市友が丘2-8-6

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02
CJ08 CJ22 DJ16
5H050 AA02 AA07 BA17 CA02 CA07
CA08 CA09 CB07 CB08 DA03
FA17 FA18 GA02 GA10 GA22